

# Continuous prodn of polycarboxylate by oxidn of polysaccharide - with nitrogen dioxide, useful as builders in washing and cleaning compsns.

**Patent Number : DE4317519**

*International patents classification : C08B-015/04 C08B-031/18 C08B-037/02 C11D-001/08 C11D-003/22*

**• Abstract :**

DE4317519 A Prodn of polycarboxylic acids (I), or their salts, comprises oxidn of polysaccharide (II) with N<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> so as to convert at least some primary OH gps to COOH, opt followed by (partial) neutralisation. The new feature is that oxidn is carried out continuously at over 80 deg. C, opt in presence of O<sub>2</sub>, with dwell time in the reaction zone 1-30 (best 10-30) min.

USE - (I) are useful as (co)builders in washing and cleaning compsns.

ADVANTAGE - This inexpensive process can be operated on a large scale and provides a high yield. The high temp does not adversely effect the degree of oxidn or the properties (esp viscosity) of the product

EP-703927 B Prodn of polycarboxylic acids (I), or their salts, comprises oxidn of polysaccharide (II) with N<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> so as to convert at least some primary OH gps to COOH, opt followed by (partial) neutralisation. The new feature is that oxidn is carried out continuously at over 80 deg. C, opt in presence of O<sub>2</sub>, with dwell time in the reaction zone 1-30 (best 10-30) min.

USE - (I) are useful as (co)builders in washing and cleaning compsns.

ADVANTAGE - This inexpensive process can be operated on a large scale and provides a high yield. The high temp does not adversely effect the degree of oxidn or the properties (esp viscosity) of the product (Dwg.0/1)

**• Publication data :**

Patent Family : DE4317519 A1 19941201 DW1995-02 C08B-031/18 8p \* AP: 1993DE-4317519 19930526  
EP-703927 B1 19980311 DW1998-14 C08B-031/18 Ger 12p FD:

Based on WO9428030 AP: 1994EP-0918335 19940517;  
1994WO-EP01599 19940517 DSR: AT BE CH DE ES FR GB IE IT  
LI NL  
EP-703927 A1 19960403 DW1996-18 C08B-031/18 Ger FD:  
Based on WO9428030 AP: 1994EP-0918335 19940517; 1994WO-EP01599 19940517 DSR: AT BE CH DE ES FR GB IE IT LI NL  
DE59405436 G 19980416 DW1998-21 C08B-031/18 FD: Based  
on EP-703927; Based on WO9428030 AP: 1994DE-5005436  
19940517; 1994EP-0918335 19940517; 1994WO-EP01599  
19940517  
ES2114202 T3 19980516 DW1998-26 C08B-031/18 FD: Based  
on EP-703927 AP: 1994EP-0918335 19940517  
CN1124028 A 19960605 DW1997-47 C08B-031/18 AP:  
1994CN-0192163 19940517

**US5959101** A 19990928 DW1999-47 C08B-015/04 FD:  
Based on WO9428030 AP: 1994WO-EP01599 19940517; 1997US-0564117 19970318  
JP08510494 W 19961105 DW1997-08 C08B-031/18 21p FD:  
Based on WO9428030 AP: 1994WO-EP01599 19940517; 1995JP-0500177 19940517  
WO9428030 A1 19941208 DW1995-03 C08B-031/18 Ger 28p  
AP: 1994WO-EP01599 19940517 DSNW: CA CN JP KR US  
DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE  
Priority n° : 1993DE-4317519 19930526

Covered countries : 22

Publications count : 9

Cited patents : DD-245823; US2448892; US2472590; US3377339;  
WO9308251;

**• Accession codes :**

Accession N° : 1995-007464 [02]  
Sec. Acc. n° CPI : C1995-002708

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: A10-E23 A12-W12B  
D11-B03  
Derwent Classes : A11 A97 D25

**• Update codes :**

Basic update code : 1995-02  
Equiv. update code : 1995-03; 1996-18;  
1997-08; 1997-47; 1998-14; 1998-21; 1998-26; 1999-47

**Others :**

Image Copyright

Derwent 2002

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> : <b>C08B 31/18, 15/04, C11D 3/22</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 94/28030</b> (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>8. December 1994 (08.12.94)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP94/01599</b>		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: <b>17. Mai 1994 (17.05.94)</b>		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(30) Prioritätsdaten: <b>P 43 17 519.8 26. Mai 1993 (26.05.93)</b>		DE	
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): <b>HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).</b>			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): <b>ENGELSKIRCHEN, Konrad [DE/DE]; Gonellastrasse 24, D-40668 Meersbusch (DE). FISCHER, Herbert [DE/DE]; Neustädter Weg 29, D-40229 Düsseldorf (DE).</b>			
(54) Title: <b>PREPARATION OF POLYCARBOXYLATES BASED ON POLYSACCHARIDES</b>			
(54) Bezeichnung: <b>HERSTELLUNG VON POLYCARBOXYLATEN AUF POLYSACCHARID-BASIS</b>			
(57) Abstract			
The invention concerns the preparation of polycarboxylic acids or their salts by the oxidation of polysaccharides using nitrogen dioxide/dinitrogen tetroxide to convert at least some of the primary-alcohol groups of the polysaccharide into carboxyl groups plus, optionally, at least partial neutralization of the carboxylic-acid groups thus formed. The oxidation reaction is carried out as a continuous procedure at a temperature above 80 °C in the presence or absence of oxygen, and the length of time the reaction mixture spends in the reaction zone is set at 1 to 30 min.			
(57) Zusammenfassung			
Polycarbonsäuren oder deren Salze werden aus Polysacchariden durch Oxidation mit Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid unter Umwandlung zumindest eines Teils der primären Alkoholgruppen der Polysaccharide in Carboxylgruppen sowie gegebenenfalls wenigstens anteilsweiser Neutralisation der entstehenden Carbonsäuregruppen hergestellt. Man führt die Oxidationsreaktion in einem kontinuierlichen Verfahren bei einer Temperatur oberhalb von 80 °C in Gegenwart oder Abwesenheit von Sauerstoff durch und stellt eine Verweilzeit des Reaktionsgemisches in der Reaktionszone von 1 bis 30 min ein.			

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauritanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Norwegen
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Maili	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Herstellung von Polycarboxylaten auf Polysaccharid-Basis

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polycarboxylaten durch selektive Oxidation von Polysacchariden mit Stickstoffdioxid.

Die Herstellung von Polycarboxylaten durch oxidative Behandlung von Polysacchariden, beispielsweise Cellulose, Stärke und Dextrinen, ist ausführlich in der Literatur beschrieben. Verwiesen wird beispielsweise auf Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", Thieme-Verlag, Stuttgart (1987) Bd. E 20, Makromolekulare Stoffe, hier das Unterkapitel "Polysaccharid-Derivate" bearbeitet von Dr. K. Engelskirchen, a.a.O. Seite 2042 ff, insbesondere Seite 2124 ff (Oxidationsprodukte der Cellulose) und Seite 2166 ff (Oxidierte Stärken). Angaben zum Herstellungsverfahren finden sich auch in der Veröffentlichung "Cellulose Chemistry and Its Applications" (1983), John Wiley & Sons, Chichester, GB, dort insbesondere T.P.Nevell, "Oxidation of Cellulose" (Kapitel 10) sowie in der dort zitierten Literatur (a.a.O. Seite 262 bis 265).

Eine Vielzahl von Oxidationsmitteln ist für die Oxidation von Polysacchariden, insbesondere von ausschließlich aus Glucose aufgebauten Polyglucosanen gebräuchlich. Genannt seien beispielsweise (Luft)-Sauerstoff, Wasserstoffperoxid, Natriumhypochlorit beziehungsweise -bromit, Periodsäure beziehungsweise Periodate, Blei(IV)-Acetat, Stickstoffdioxid und Cer(IV)-Salze. Die Oxidationsmittel reagieren sehr unterschiedlich mit den Anhydroglucoseeinheiten, vgl. beispielsweise die Formelbilder in Houben-Weyl a.a.O. Seite 2124. So bewirken Perjodate oder Blei(IV)-Acetat eine C-C-Spaltung der Anhydroglucose-Ringe; man erhält aus Cellulose die sogenannte 2,3-Dialdehydcellulose und analog aus Stärke Dialdehydstärke. Bei der Einwirkung von Stickstoffdioxid auf Cellulose überwiegt die Oxidation der primären Alkoholgruppe zur Carboxylgruppe. Das Oxidationsmittel, das in der Regel im Gleichgewicht mit Distickstofftetroxid vorliegt, kann dabei gasförmig oder gelöst in einem inerten organischen Lösungsmittel eingesetzt werden, vgl. auch hier Houben-Weyl a.a.O. Seite 2125 und die dort in

...

diesem Zusammenhang genannte Primärliteratur. Auch von der Stärke ausgehend lassen sich entsprechend weitgehend selektive Oxidationen der primären Alkoholgruppe der Anhydroglucoseeinheiten zur Carboxylgruppe durchführen. So ist aus der US-amerikanischen Patentschrift US 2 472 590 die Oxidation von Stärke mit gasförmigem oder in Wasser beziehungsweise in verschiedenen organischen Lösungsmitteln gelöstem Stickstoffdioxid bei Raumtemperatur und Normaldruck bekannt. Die Reaktionstemperatur ist hier relativ niedrig gewählt.

Unter diesen Bedingungen erhält man die annähernd vollständige Umwandlung der primären Alkoholgruppen der Polysaccharide in Carboxylgruppen erst nach sehr langen Reaktionszeiten, die unter Umständen bis zu mehrere Tage betragen können. Außerdem werden bei den bekannten Verfahren hohe Stickstoffdioxidd Mengen, bezogen auf zu oxidierendes Polysaccharid, benötigt. Die langen Reaktionszeiten erschweren eine kontinuierliche Verfahrensführung und lassen in der Praxis nur eine diskontinuierliche Fahrweise mit relativ geringen Ansatzmengen zu. Ein weiteres Problem stellt die Exothermie der Reaktion dar.

Die vorliegende Erfindung will die Herstellung derartiger Oxidationsprodukte von Polysacchariden verbessern, um größere Mengen auf wirtschaftlichere Weise herstellen zu können und damit ihre Verfügbarkeit zu sichern. Die entstehenden Polycarboxylate sind nämlich potentielle Builder-beziehungsweise Co-Builder-Komponenten für Wasch- und Reinigungsmittel. Dies gilt auch für die Salze derartiger Polycarboxylate, insbesondere ihre wasserlöslichen Salze. Der Einsatz von oxidierten Polysaccharidverbindungen zur Waschkraftverstärkung von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln ist an sich seit Jahrzehnten bekannt und immer wieder untersucht worden (z. B. niederländische Patentschriften NL 69 883 und NL 78 087). Der Ersatz von Builder-Systemen auf Phosphatbasis durch mit Lewis-Säuren behandelte 6-Carboxycellulose wird in den US-amerikanischen Patentschriften US 3 740 339 und US 3 790 561 beschrieben. Auch in der niederländischen Patentanmeldung NL 70/02 500 wird der Einsatz oxiderter Polysaccharid-Derivate als Builder-System zur Steigerung der Waschkraft insbesondere in Textilwaschmitteln vorgeschlagen. Hier ist allerdings nicht auf selektiv am C<sub>6</sub>-Atom oxidierte Derivate, sondern auf durch Spaltung der Anhydroglucoseeinheiten zwischen

...

- 3 -

$C_2$  und  $C_3$  entstehende Oxidationsprodukte abgestellt. Schließlich beschreibt die europäische Patentanmeldung EP 425 369 tensidhaltige Stoffgemische zur Textilwäsche, die in Builder-System aus konventioneller Phosphatverbindung, Zeolith und Oxidationsprodukten von Cellulose, Stärke oder Glucosesirup enthalten. Nachvollziehbare Angaben zur Herstellung der dort beschriebenen oxidierten Saccharidverbindungen sind nicht angegeben. Außerdem wird eine Stabilisierung der primär anfallenden Polysaccharidoxide durch eine katalytische Hydrierung als wünschenswert bezeichnet.

Die erfindungsgemäße Lehre geht von der überraschenden Erkenntnis aus, daß Polycarboxylate aus Polysacchariden in größerem, industriellen Maßstab in einem einfachen Verfahren kostengünstig in hohen Ausbeuten zu gewinnen sind, wenn man die Oxidationsreaktion in einem kontinuierlichen Verfahren mit Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid bei Temperaturen oberhalb von 80 °C bei Verweilzeiten von 1 bis 30 min, bevorzugt von 5 bis 30 min, insbesondere von 10 bis 30 min durchführt. Bei diesen Temperaturen läuft die Oxidationsreaktion mit für kontinuierliche Verfahren ausreichender Geschwindigkeit ab. Überraschenderweise wirken sich die hohen Temperaturen auf die erzielbaren Oxidationsgrade der Polysaccharide und die Eigenschaften ihrer Carboxylderivate, insbesondere auf deren Viskositätszahlen, nicht nachteilig aus. Die Formulierung "Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid" steht dabei für das unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen vorliegende Gleichgewichtsgemisch aus Stickstoffdioxid und seinem Dimeren Distickstofftetroxid.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonsäuren oder deren Salzen aus Polysacchariden durch Oxidation mit Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid unter Umwandlung zumindest eines Teils der primären Alkoholgruppen der Polysaccharide in Carboxylgruppen sowie gegebenenfalls wenigstens anteilsweise Neutralisation der entstehenden Carbonsäuregruppen, wobei man die Oxidationsreaktion in einem kontinuierlichen Verfahren bei einer Temperatur oberhalb von 80 °C durchführt und eine Verweilzeit des Reaktionsgemisches in der Reaktionszone von 1 bis 30 min, bevorzugt 5 bis 30 min und insbesondere von 10 bis 30 min einstellt. Das Verfahren kann alternativ in Gegenwart oder in Abwesenheit von Sauerstoff als Cooxidans durchgeführt werden.

...

- 4 -

Die Oxidationsreaktion wird dabei in der Regel unterhalb von etwa 160 °C, vorzugsweise bei Temperaturen von 100 °C bis 140 °C, bevorzugt 100 °C bis 130 °C und insbesondere 110 °C bis 120 °C durchgeführt. Besonders gute Ergebnisse erzielt man bei Durchführung der Oxidation in einem geschlossenen Reaktionssystem bei Drücken von 1 bar bis 40 bar absolut, insbesondere von 3 bar bis 15 bar absolut, gemessen bei der Reaktionstemperatur. Bei der Oxidation in Abwesenheit von Sauerstoff wird Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß bei rechnerisch vollständiger Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite des Stickstoffdioxids dieses in Mengen von 0,1 bis 3 Molequivalenten, insbesondere 0,3 bis 2 Molequivalenten, bezogen auf den eine primäre Alkoholgruppe enthaltenden Monomerbaustein des Polysaccharids, enthalten ist. Falls in Gegenwart von Sauerstoff gearbeitet wird, werden solche Mengen an Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid vorgeschlagen, daß bei rechnerisch vollständiger Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite des Stickstoffdioxids dieses in Mengen von höchstens 2 Molequivalenten, insbesondere 0,1 bis 1 Molequivalenten, bezogen auf den eine primäre Alkoholgruppe enthaltenden Monomerbaustein des Polysaccharids, enthalten ist. Die genannten bevorzugten Drücke im Reaktionssystem stellen sich bei ausschließlicher Verwendung von Stickstoffdioxid, also in Abwesenheit von Sauerstoff, unter Reaktionsbedingungen ein und werden bei der Verwendung von Sauerstoff als Cooxidans durch Aufpressen von gasförmigem Sauerstoff oder von einem Gemisch daraus mit unter den Reaktionsbedingungen inertem Gas eingestellt. Bei Verwendung von Sauerstoff als Cooxidans wird vorzugsweise ein Druck bis zu 10 bar, insbesondere ein Druck von 3 bis 6 bar eingestellt. Das Aufpressen kann mehrfach, gewünschtenfalls kontinuierlich, während der Reaktion erfolgen. Als besonderer Vorteil ist zu erwähnen, daß die Oxidationsreaktion temperatur- oder druckabhängig über die Sauerstoffdosierung gesteuert werden kann. Vorzugsweise regelt man die Sauerstoffzugabe so, daß die Reaktionstemperatur im obengenannten Bereich von 100 °C bis 160 °C bleibt. Dabei kann die Reaktionstemperatur während des Ablaufs der Oxidation, die zweckmäßiger Weise unter intensiver Durchmischung der Reaktionspartner erfolgt, in der Regel ohne äußere Heizung allein durch die Zugabe von Sauerstoff gehalten werden.

---

...

- 5 -

Als inerte, das heißt bei den jeweils gewünschten Verfahrensbedingungen nicht reagierende Gase können Edelgase wie Helium oder Argon und Kohlenstoffdioxid, insbesondere aber Stickstoff, aber auch beliebige Mischungen derartiger Gase eingesetzt werden. Der Sauerstoffgehalt in der Gasmischung beträgt dabei vorzugsweise 1 Vol.-% bis 30 Vol.-%, insbesondere 3 Vol.-% bis 10 Vol.-%. Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der Zuführung von Sauerstoff durch das Aufpressen von Luft, insbesondere von Syntheseluft.

Die Oxidation der Polysaccharide kann alternativ im Suspensionsverfahren erfolgen, bei dem sie als Suspension in einer unter den Reaktionsbedingungen weitgehend inerten Flüssigkeit eingesetzt werden, oder man kann die Oxidation als Gas-Feststoff-Reaktion mit pulverförmigem Polysaccharid durchführen.

Bei der Oxidation im Suspensionsverfahren sind als Suspensionsmittel für das Polysaccharid organische Flüssigkeiten geeignet, die einerseits Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid sowie Sauerstoff gut lösen und andererseits diesen gegenüber unter den Reaktionsbedingungen weitgehend inert sind. In Frage kommende Suspensionsmittel sind Kohlenwasserstoffe und vor allem halogenierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Tetrachlorkohlenstoff. Dabei ist eine breite Variation der Suspensionsmittelmenge ohne signifikanten Einfluß auf das Oxidationsergebnis möglich. In der Regel liegt das Gewichtsverhältnis von Suspensionsmittel zu Polysaccharid im Bereich von 3:1 bis 8:1. Nach Durchlaufen der Reaktionszone wird das Suspensionsmittel, gegebenenfalls nach Entspannen des Überdruckes, vom oxidierten Polysaccharid abgetrennt, was durch einfache Filtration oder Zentrifugieren geschehen kann. Es kann direkt oder gewünschtenfalls nach Aufarbeitung in die Anmaischstufe zurückgeführt werden. Das Oxidationsprodukt wird gewünschtenfalls mit einem organischen Lösungsmittel und/oder Wasser beziehungsweise Gemischen aus diesen gewaschen und getrocknet. Der Trocknungsschritt nach dem Waschen mit Wasser kann entfallen, wenn die Weiterverarbeitung des erhaltenen Polycarboxylates zu wasserhaltigen flüssigen oder pastenförmigen Produkten erfolgen soll.

...

- 6 -

Die Reaktion kann in üblichen Reaktoren für Gas-Flüssigkeits-Reaktionen, aber auch in Durchlaufmischern (Kontinuierlicher oder Online-Mischer) durchgeführt werden. So sind Rohrreaktoren mit darin angeordneten statischen Mischern, aber auch Rührkesselkaskaden mit mindestens 2 Stufen und auch Rührkolonnen, die in mindestens 2 Kammern unterteilt sind, geeignet. Bei dem Einsatz einer Rührkesselkaskade kann bei jedem einzelnen Kessel eine separate Temperatur- und Druckeinstellung erfolgen. Als Reaktionsapparat ist aber auch eine in Kammern unterteilte Kolonne möglich. Diese der Kaskade äquivalente Ausführungsform kann unter bestimmten Voraussetzungen wirtschaftlicher sein. Durch die Aufteilung der Kolonne in Schüsse ist eine separate Kühlung bzw. Heizung einzelner Abschnitte ähnlich wie bei der Kaskade möglich. Nicht nur die Suspensionsflüssigkeit kann, wie oben erwähnt, rezirkuliert werden, sondern dies gilt auch für das Stickstoffdioxid/distickstofftetroxidhaltige Gasgemisch.

Die suspensionsdurchflossenen Rohrleitungen werden nach den Kriterien ausgewählt, daß einerseits die Strömungsgeschwindigkeit der Suspension mindestens dreimal so groß sein soll wie die Sinkgeschwindigkeit der Teilchen und daß andererseits der spezifische Druckverlust im Minimum oder nahe dabei liegen sollte. Bei Beachtung dieser Grundsätze ist eine störungsfreie Förderung im gesamten System möglich.

Die Derivatisierung der Polysaccharide kann aber auch in Abwesenheit eines Suspensions- oder Lösungsmittels durchgeführt werden. Dabei wirken die Oxidationsmittel (Stickstoffdioxid mit gegebenenfalls Sauerstoff) als gasförmige Reaktionspartner direkt auf die festen, intensiv durchmischten Substrate ein. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung setzt man also pulverförmiges Polysaccharid in Abwesenheit eines Suspensions- oder Lösungsmittels ein und führt die Reaktion in einem Gas-Feststoff-Reaktor durch. Die Reaktion kann man in einem Schüttsschichtreaktor, insbesondere einem Drehrohrofen durchführen. Es ist ebenfalls möglich, die Reaktion in einem Wirbelschichtreaktor, insbesondere einem Fließbettreaktor, durchzuführen. Eine andere Alternative besteht darin, die Reaktion in einem Durchlaufmischer, insbesondere Kontinuierlicher oder Online-Mischer, ablaufen zu lassen. Auch der Einsatz einer Vibrationsrinne ist möglich.

...

- 7 -

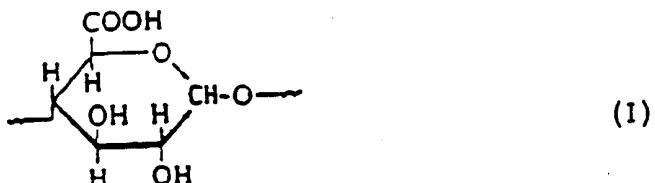
Insbesondere beim Einsatz von Stärke als Polysaccharid, die im nativen Zustand zur Agglomeration und zur Kanalbildung in einem Fließbettreaktor neigt, kann das Fließverhalten durch Zusätze von Additiven, unter anderem Magnesiumoxid, Calciumfluorid, Calciumphosphat oder Kieselgel, insbesondere hochdisperse, pyrogene Kieselsäure, z.B. Aerosil(R) (Handelsprodukt der Fa. Degussa AG), signifikant verbessert werden. Bereits beim Einsatz niedriger Mengen, z.B. 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,25 bis 1 Gew.-% der Additive wird die Agglomerationsneigung stark herabgesetzt. Auf diese Weise behandelte Stärken zeigen hinsichtlich ihrer Durchmischbarkeit ein flüssigkeitsähnliches Verhalten. Bei diesem Trockenoxidationsverfahren kann das Reaktionsgemisch nach der Reaktion direkt in Wasser aufgenommen und über Wasserwäschen und Filtrationsprozesse gereinigt und isoliert werden. Ein erheblicher Teil der am Ende der Reaktionszone vorliegenden Stickoxide kann über einfache Entgasungsprozesse entfernt werden. So führt bereits eine einfache Vakuumbehandlung der Reaktionsmischung zu Produkten mit niedrigen Nitrit- und Nitratgehalten. Vorteilhaft ist es auch, die Gasphase am Ende der Reaktionszone nach Kühlung und, falls die Oxidation des Polysaccharids in Abwesenheit von Sauerstoff durchgeführt wird, Oxidation des Hauptreduktionsproduktes Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid wieder zurückzuführen. Die Stickstoffoxide können damit, gegebenenfalls zusammen mit Sauerstoff und den Inertgasen, in einem geschlossenen System rezirkuliert werden.

Die Natur des eingesetzten Polysaccharids ist im erfindungsgemäßen Verfahren weitgehend unkritisch. Voraussetzung ist lediglich, daß es primäre Alkoholgruppen enthaltende Kohlenhydrateinheiten enthält. In Frage kommen alle nativen Polyglucosane, insbesondere Stärke und/oder Cellulose, aber auch andere Polysaccharide, zum Beispiel Polygalactomannane wie Guarana und Carubin. Die Polysaccharide können auch in chemisch oder physikalisch modifizierter Form verwendet werden, sofern sie noch oxidierbare primäre Alkoholgruppen enthalten. Aus wirtschaftlichen Gründen sind Stärken unterschiedlicher Provenienz, insbesondere Kartoffelstärke, Weizenstärke, Maisstärke oder Tapiokastärke, bevorzugt. Das eingesetzte Polysaccharid enthält vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasser.

...

- 8 -

Die Oxidationsreaktion des erfindungsgemäßen Verfahrens wird unter Einsatz der genannten Polyglucosane insbesondere mit solchen Verweilzeiten durchgeführt, daß das Oxidationsprodukt im statistischen Mittel zu wenigstens 15 Mol-%, aus vorzugsweise zu wenigstens 25 Mol-%, insbesondere zu wenigstens 35 Mol-% bis 40 Mol-% aus oxidierten Anhydroglucoseeinheiten der Formel I



besteht, was einem Carboxylgruppengehalt von mindestens 4 Gew.-% entspricht, wobei als weiterer Vorteil keine wesentlichen Mengen anderer Oxidations-Folgeprodukte vorliegen. Das Oxidationsprodukt weist dann vorzugsweise einen Gehalt an oxidierten Anhydroglucoseeinheiten der Formel I bis zu etwa 100 Mol-%, insbesondere im Bereich von etwa 70 Mol-% bis 95 Mol-% aufweisen.

Die Aufbereitung der bei den kontinuierlichen Reaktionsverfahren anfallenden Polycarboxylate, zum Beispiel die Reinigung der Rohprodukte durch Wasserwäsche ist nach üblichen, für diskontinuierliche Verfahren beschriebenen Methoden möglich.

Die Wäsche kann diskontinuierlich durchgeführt werden, indem man die rohen Polycarboxylate - gegebenenfalls nach Abtrennen des verwendeten Suspensionsmittels durch Filtrieren, Zentrifugieren oder Destillieren - in einem Rührbehälter in Wasser suspendiert. Aus der resultierenden Suspension können die Polysaccharidderivate durch Filtrieren oder Zentrifugieren isoliert werden.

Für das beanspruchte Verfahren sind naturgemäß kontinuierliche Aufbereitungsverfahren besonders vorteilhaft. Bei diesen wird das Reaktionsprodukt nach Verlassen des Reaktors und Abtrennen eines Suspensionsmittels in Wasser aufgenommen und kontinuierlich betriebenen Filtern oder Zentrifugen, auf denen gegebenenfalls eine Nachwäsche mit Wasser erfolgen kann, zugeführt.

...

- 9 -

Die gereinigten, wasserhaltigen Polycarboxlate werden entweder direkt oder aber nach Entwässern durch Behandlung mit einem wassermischbaren Lösungsmittel getrocknet. Die gereinigten feuchten Produkte können auch, wie nachstehend beschrieben, in die Salzform umgewandelt und in Lösung gebracht werden.

So ist es im Anschluß an die Oxidationsreaktion und die gewünschtenfalls vorgenommene oben beschriebene Aufarbeitung möglich, wenigstens einen Teil der Carboxylgruppen des Oxidationsprodukts durch Behandeln mit einem basischen Reagenz zu neutralisieren, das heißt von der Säure- in die Salzform zu überführen. Der Neutralisationsschritt wird vorzugsweise auch kontinuierlich vorgenommen. Als Neutralisationsmittel wird vorzugsweise eine wäßrige Lösung, die basische Alkaliverbindung, insbesondere Alkalihydroxid, Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonat, und/oder Ammoniumhydroxid und/oder organische Base enthält, verwendet. Bevorzugt wird ein Alkalihydroxid, insbesondere Natriumhydroxid, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumcarbonat eingesetzt. Auch direkt im Anschluß an die Oxidationsreaktion ist die Neutralisation möglich, beispielsweise durch Begasen des Rohprodukts mit Ammoniak. Die Salzbildung ist auch unter reduzierenden Bedingungen, beispielsweise unter Verwendung von Natriumborhydrid, möglich. Vorzugsweise wird das Neutralisationsmittel in solchen Mengen eingesetzt, daß sämtliche Carboxylgruppen des Oxidationsprodukts in die Salzform überführt werden. Dabei ist sowohl die Zugabe des Oxidationsproduktes zum Neutralisationsmittel als auch die Zugabe des Neutralisationsmittels zum Oxidationsprodukt möglich. Die Salzbildung kann auch bei der Anwendung beziehungsweise Weiterverarbeitung der in Säureform vorliegenden Polycarboxylate erfolgen, beispielsweise bei der Herstellung oder dem Einsatz von Wasch- oder Reinigungsmitteln durch übliche alkalische Bestandteile derartiger Mittel.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polycarboxylate werden vorzugsweise als Builder oder Co-Builder in Wasch- oder Reinigungsmitteln verwendet. In derartigen Mitteln werden sie vorzugsweise als Co-Builder in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 7 Gew.-%, bezogen jeweils auf das Gesamtgewicht des Mittels, die anorganischen wasserunlöslichen Haupt-Builder enthalten, verwendet. Besonders bevorzugt werden sie in letztgenannten Mitteln verwendet, die Zeolith-NaA,

...

- 10 -

wie er beispielsweise im Zusammenhang mit Textilwaschmitteln in der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 beschrieben ist, als Haupt-Builder und erfindungsgemäß hergestellte Polycarbonsäuren oder deren Salze in Mengenverhältnissen von 2:1 bis 5:1 enthalten. Die Zusammensetzung der Wasch- und/oder Reinigungsmittel kann ansonsten im Rahmen bekannter Rezepturen praktisch beliebig gewählt werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polycarbonsäuren eignen sich außerdem zur Verwendung in Geschirrspülmitteln. Geschirrspülmittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr der neuesten phosphatfreien Generation enthalten neben oberflächenaktiven Stoffen Oxidationsmittel auf Sauerstoffbasis und eine relativ komplex aufgebaute Builderkombination aus Alkalicarbonaten und organischen Komplexbildnern. Zu den bisher eingesetzten organischen Komplexbildnern gehören Organophosphonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren und insbesondere polymere Polycarbonsäuren, die oft in Mischung mit niedermolekularen Polyhydroxypolycarbonsäuren, beispielsweise Zitronensäure, eingesetzt werden, beziehungsweise deren wasserlösliche Salze. Zusätzlich ist in der Regel als weitere Builderkomponente Akalisilikat vorhanden. Derartig zusammengesetzte Mittel weisen häufig, insbesondere bei relativ hohen Wasserhärten, den Nachteil der Ausbildung von Kalkbelägen, sowohl in der eingesetzten Geschirrspülmaschine als insbesondere auch auf dem gereinigten Spülgut, auf. Durch Einsatz einer Builderkombination, welche bestimmte Oxidationsprodukte von Polyglucosanen enthält, kann eine Inhibierung der durch das Geschirrspülmittel in Verbindung mit den Härtebestandteilen des Wassers verursachten Belagsbildung erreicht werden. In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird daher vorgeschlagen, die gemäß dem oben genannten Verfahren hergestellten Polycarbonsäuren oder deren Salze als Builder oder als Bestandteil einer Builderzusammensetzung in Geschirrspülmitteln zu verwenden, die insbesondere für die maschinelle Reinigung von Geschirr vorgesehen sind.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polycarboxylate sind außerdem als Inkrustationsinhibitoren gegen Kalkablagerungen in von Wasser durchströmten Rohrleitungen und Apparaten, zum Beispiel in Kühlwassersystemen, sehr gut geeignet.

...

- 11 -

Eine weitere vorteilhafte Verwendung finden diese Polycarboxylate als Hilfsmittel in keramischen Massen zur Verbesserung der plastischen Formgebungseigenschaften.

Das beanspruchte Verfahren wird durch die nachfolgend beschriebenen Beispiele zur NO<sub>2</sub>-Oxidation von Stärke im Suspensionsverfahren näher anhand der einzigen Zeichnung erläutert.

- 12 -

### B e i s p i e l e

#### Beispiel 1

Das Beispiel 1 beschreibt die Oxidation von Stärke in der in Figur 1 gezeigten Rührkesselkaskade. Die Rührkesselkaskade besteht aus 4 Einzelkesseln, die so ausgelegt sind, daß jeweils das Nutzvolumen des nachfolgenden Kessels das doppelte des vorangehenden aufweist. Das Gesamtnutzvolumen beträgt ca. 250 l.

Jeder Kessel ist mit einem separat angetriebenen Rührsystem mit Drehzahlregulierung und einer getrennt regelbaren Mantelkühlung bzw. -heizung ausgestattet.

Pro Stunde wurden 120 kg Stärke mit einem Wassergehalt von ca. 4 Gew.-% über eine Dosierbandwaage 3 aus dem Behälter 1 und 956 kg Tetrachlorkohlenstoff aus dem Behälter 2 über eine Dosierpumpe 4 kontinuierlich dem Anmaischbehälter 5 zugeführt. Die resultierende Stärkesuspension wurde über eine weitere Dosierpumpe 6 kontinuierlich mit einer Menge von ca. 1076 kg/h entnommen und über eine Aufheizstrecke 8 in die aus den Rührkesseln 9 bis 12 bestehende Rührkesselkaskade eingespeist.

Vor Eintritt in die Aufheizstrecke wurden der Suspension 65,4 kg/h verflüssigtes Distickstofftetroxid aus dem Behälter 7 zudosiert.

Am Ende der Aufheizstrecke hatte die Reaktionsmischung eine Temperatur von ca. 90 °C erreicht. Sie passierte dann die Rührkessel 9 bis 12, in denen sie auf Temperaturen von ca. 95 °C (Rührkessel 9), 105 °C (Rührkessel 10), 115 °C (Rührkessel 11) und 125 °C (Rührkessel 12) aufgeheizt wurde.

In der Rührkesselkaskade stellte sich ein Druck von ca. 15 bar ein.

Nach Verlassen des Rührkessels 12 passierte das Reaktionsgemisch die Kühlstrecke 13, in der sie auf ca. 65 bis 70 °C abgekühlt wurde. Anschließend wurde über das Ventil 14 entspannt. Die dabei entweichenden nitrosen Gase wurden unter Luftzufuhr oxidiert und zum Vorratsbehälter 7 für Distickstofftetroxid zurückgeführt.

...

- 13 -

Die Reaktionsmischung wurde dann einer kontinuierlich arbeitenden Zentrifuge 15 zugeführt. Die Hauptmenge des Tetrachlorkohlenstoffs wurde abgeschleudert und nach Extraktion mit Wasser in den Vorratsbehälter 2 zurückgepumpt.

Das an dem Feststoff haftende Lösungsmittel wurde im Vakuum abgedampft, kondensiert und ebenfalls in den Vorratsbehälter 2 zurückgeführt.

Die rohe Carboxylstärke wurde mit Wasser gewaschen und anschließend bis auf eine Restfeuchte von ca. 6 Gew.-% getrocknet.

Erhalten wurden ein weißes Produkt mit einer Säurezahl von ca. 290, die einem durchschnittlichen Gehalt von ca. 0,9 Carboxylgruppen/Anhydroglucosseinheit entspricht.

Zur Bestimmung der Säurezahl wurden ca. 0,5 g bis 0,75 g der Carboxylstärke in 50 ml entmineralisiertem Wasser suspendiert. Die Suspension wurde mit 10 ml 0,5 n alkoholischer Kaliumhydroxidlösung versetzt und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt; das Stärkederivat ging dabei in Lösung. Überschüssiges Kaliumhydroxid wurde mit 0,5 n wäßriger Salzsäure gegen Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert.

\*\*\*

**Beispiel 2**

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß der Stärkesuspension vor Eintritt in die Aufheizstrecke 32,7 kg/h verflüssigtes Distickstofftetroxid zudosiert wurden und in der Rührkesselkaskade mit Stickstoff ein Druck von ca. 6 bar absolut eingestellt wurde, der durch Nachdosieren von Sauerstoff annähernd konstant gehalten wurde.

Nach Aufbereitung des Reaktionsgemisches wurde eine Carboxylstärke mit einer Säurezahl von ca. 320, entsprechend einem Gehalt von ca. 1 Carboxylgruppe/Anhydroglucoseeinheit, erhalten.

**Beispiel 3**

Beispiel 2 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß die Rührkesselkaskade durch eine in 12 Kammern unterteilte Rührkolonne ersetzt wurde.

Bei einer Kolonnenlänge von 2,5 m und einem Durchmesser von 0,4 m hatte dieser Reaktor ein Nutzvolumen von ca. 295 l. Hinsichtlich des Stufenwirkungsgrads entsprach die Kolonne einer Kaskadenanordnung mit 6 bis 7 gleichgroßen Einzelkesseln.

Die Kolonne wurde mit Preßluft bis zu einem Druck von ca. 5 bar mit Syntheseluft überlagert. Dieser Druck wurde mittels Nachdosierung von Sauerstoff konstant gehalten.

Die Temperatur des Reaktionsgemisches betrug ca. 95 °C am Ende der Aufheizstrecke, ca. 105 °C im 1., ca. 120 °C im 2. und ca. 130 °C im 3. Drittel der Kolonne. Die mittlere Verweilzeit betrug ca. 25 Minuten.

Nach Aufbereitung des Reaktionsgemisches analog der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise wurde eine Carboxylstärke mit einer Säurezahl von 310, entsprechend einem Gehalt von ca. 1 Carboxylgruppe/Anhydroglucoseeinheit, erhalten.

...

- 15 -

**Bezugszeichenliste**

- 1 Vorratsbehälter für Stärke
- 2 Vorratsbehälter für Tetrachlorkohlenstoff
- 3 Dosierbandwaage
- 4 Dosierpumpe
- 5 Anmaischbehälter
- 6 Pumpe
- 7 Vorratsbehälter für Distickstofftetroxid
- 8 Aufheizstrecke
- 9-12 Rührkessel
- 13 Kühlstrecke
- 14 Druckreduktion
- 15 Zentrifuge

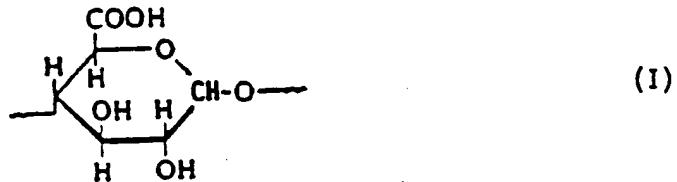
## P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Polycarbonsäuren oder deren Salzen aus Polysacchariden durch Oxidation mit Stickstoffdioxid/Distickstoff-tetroxid unter Umwandlung zumindest eines Teils der primären Alkoholgruppen der Polysaccharide in Carboxylgruppen sowie gegebenenfalls wenigstens anteilsweiser Neutralisation der entstehenden Carbonsäuregruppen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxidationsreaktion in einem kontinuierlichen Verfahren bei einer Temperatur oberhalb von 80 °C in Gegenwart oder Abwesenheit von Sauerstoff durchführt und eine Verweilzeit des Reaktionsgemisches in der Reaktionszone von 1 bis 30 min, bevorzugt 5 bis 30 min und insbesondere von 10 bis 30 min einstellt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxidationsreaktion bei Temperaturen von 100 °C bis 140 °C, bevorzugt 100 °C bis 130 °C und insbesondere 110 °C bis 120 °C durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxidationsreaktion in einem geschlossenen Reaktionssystem bei Drücken von 1 bar bis 40 bar absolut, insbesondere von 3 bar bis 15 bar absolut, gemessen bei der Reaktionstemperatur, durchführt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxidation der Polysaccharide in Abwesenheit von Sauerstoff als Cooxidans durchführt und dabei Stickstoffdioxid/Distickstoff-tetroxid in solchen Mengen einsetzt, daß bei rechnerisch vollständiger Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite des Stickstoffdioxids dieses in Mengen von 0,1 bis 3 Molequivalenten, insbesondere 0,3 bis 2 Molequivalenten, bezogen auf den eine primäre Alkoholgruppe enthaltenden Monomerbaustein des Polysaccharids, enthalten ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gasphase am Ende der Reaktionszone nach Oxidation des Stickstoffmonoxids zu Stickstoffdioxid zurückführt.

...

- 17 -

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxidation der Polysaccharide in Gegenwart von Sauerstoff als Cooxidans durchführt und dabei Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid in solchen Mengen einsetzt, daß bei rechnerisch vollständiger Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite des Stickstoffdioxids dieses in Mengen von höchstens 2 Molequivalenten, insbesondere 0,1 bis 1 Molequivalenten, bezogen auf den eine primäre Alkoholgruppe enthaltenden Monomerbaustein des Polysaccharids, enthalten ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man den Druck im Reaktionssystem durch Aufpressen von gasförmigem Sauerstoff oder durch Aufpressen eines Gemisches aus Sauerstoff mit mindestens einem unter den Reaktionsbedingungen inertem Gas konstant hält, wobei der Sauerstoffanteil in der Gasmischung 1 Vol.-% bis 30 Vol.-%, insbesondere 3 Vol.-% bis 10 Vol.-% beträgt und als inertes Gas bevorzugt Helium, Argon, Kohlendioxid, insbesondere Stickstoff, oder ein Gemisch aus diesen eingesetzt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man den Sauerstoff in Form von Luft, insbesondere von Syntheseluft einsetzt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Polysaccharid ein Polyglucosan insbesondere nativen Ursprungs eingesetzt und die Oxidationsreaktion mit solchen Verweilzeiten durchgeführt wird, daß das Oxidationsprodukt im statistischen Mittel zu wenigstens 15 Mol-%, insbesondere zu wenigstens 25 Mol-%, besonders bevorzugt zu wenigstens 35 Mol-% aus oxidierten Anhydroglucoseeinheiten der Formel I



besteht, wobei weiterhin bevorzugt keine wesentlichen Mengen anderer Oxidations-Folgeprodukte vorliegen und der Gehalt an oxidierten Anhy-

...

droglucoseeinheiten der Formel I bis zu etwa 100 Mol-%, insbesondere im Bereich von etwa 70 Mol-% bis etwa 95 Mol-% beträgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polysaccharid in Form einer Suspension in einer unter den Reaktionsbedingungen weitgehend inerten Flüssigkeit, insbesondere einem halogenierten Kohlenwasserstoff, bevorzugt Tetrachlorkohlenstoff, einsetzt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in einem Rohrreaktor mit einem statischen Mischer oder in einer Rührkesselkaskade mit mindestens 2 Stufen oder in einem Durchlaufmischer oder in einer in mindestens 2 Kammern unterteilten Rührkolonne durchführt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man pulverförmiges Polysaccharid in Abwesenheit eines Suspensions- oder Lösungsmittels einsetzt und die Reaktion in einem Gas-Feststoff-Reaktor durchführt.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in einem Schüttschichtreaktor, insbesondere einem Drehrohrofen, oder in einem Wirbelschichtreaktor, insbesondere einem Fließbettreaktor, oder in einem Durchlaufmischer, insbesondere einem Kontimischer oder Online-Mischer durchführt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysaccharid ein Polyglucosan nativen Ursprungs, insbesondere Stärke und/oder Cellulose, ist, wobei die Stärke aus Kartoffelstärke, Weizenstärke, Maisstärke, Tapiokastärke und deren Gemischen ausgewählt ist.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem kontinuierlich betriebenen Aufarbeitungsverfahren das Rohprodukt nach dem Abtrennen eines gegebenenfalls vorliegenden Suspensionsmittels einer Wäsche mit Wasser unterzieht und gegebenen-

...

**ERSATZBLATT**

ISA/EP

- 19 -

falls in den zur Abtrennung des Waschwassers vorgesehenen Einrichtungen, insbesondere Filtern und/oder Zentrifugen, eine Nachwäsche des Produktes mit Wasser vornimmt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß anschließend an die Oxidationsreaktion mindestens ein Teil der Carboxylgruppen des Oxidationsprodukts durch Behandeln mit einer wässrigen Lösung, die basische Alkaliverbindung, insbesondere Alkalihydroxid, Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonat, und/oder Ammoniumhydroxid und/oder organische Base enthält, vorzugsweise in einem kontinuierlichen Verfahren neutralisiert wird.
17. Verwendung von Polycarbonsäuren oder deren Salzen, hergestellt gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, als Builder oder Co-Builder in Wasch- oder Reinigungsmitteln.
18. Verwendung nach Anspruch 17 als Co-Builder in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 7 Gew.-%, bezogen jeweils auf das Gesamtgewicht des Mittels, in anorganischen, wasserunlöslichen Haupt-Builder enthaltenden Wasch- oder Reinigungsmitteln, wobei das Wasch- oder Reinigungsmittel insbesondere Zeolith-NaA als Hauptbuilder und Polycarbonsäuren oder deren Salze, hergestellt gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, in Mengenverhältnissen von 2:1 bis 5:1 enthält.
19. Verwendung von Polycarbonsäuren oder deren Salzen, hergestellt gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, als Builder oder als Bestandteil einer Builderzusammensetzung in Geschirrspülmitteln, die insbesondere für die maschinelle Reinigung von Geschirr vorgesehen sind.
20. Verwendung von Polycarbonsäuren oder deren Salzen, hergestellt gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, als Inkrustationsinhibitor zum Schutz von Rohren, Pumpen, Filtern, Tanks und dergleichen.

...

**ERSATZBLATT**

ISA/EP

- 20 -

21. Verwendung von Polycarbonsäuren oder deren Salzen, hergestellt gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, in keramischen Massen zur Verbesserung der Formgebungseigenschaften.

---

**ERSATZBLATT**

**ISA/EP**

1/1

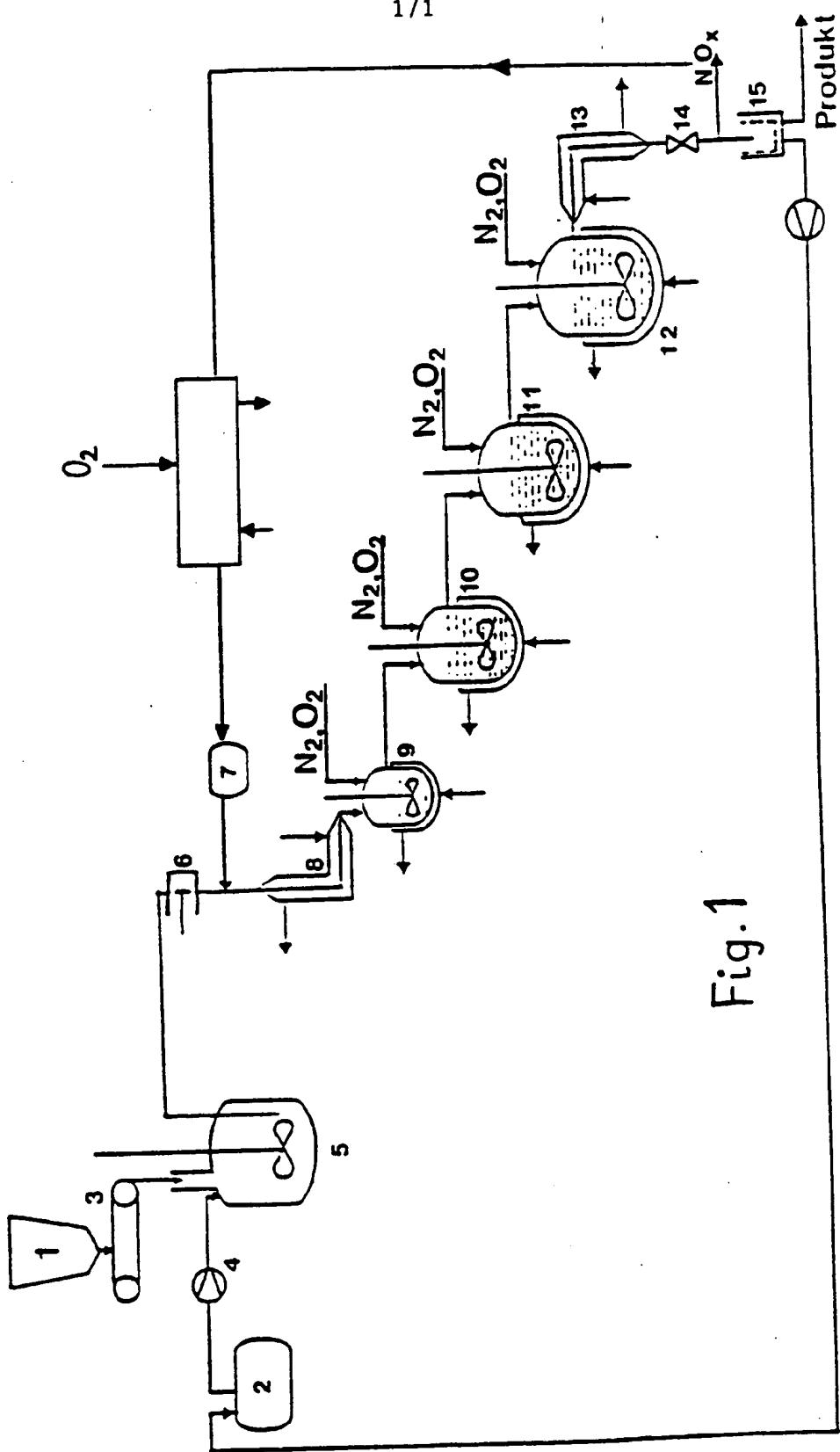


Fig. 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 94/01599

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 5 C08B31/18 C08B15/04 C11D3/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 5 C08B C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,2 448 892 (WILLIAM O. KENYON ET AL.) 7 September 1948 see column 3, line 28 - line 40 ---	1-16
X	US,A,2 472 590 (WILLIAM O. KENYON ET AL.) 7 June 1949 cited in the application see column 1, line 1 - line 7 see column 2, line 10 - line 29 ---	1-16
X	US,A,3 377 339 (KEIITI SISIDO ET AL.) 9 April 1968 see column 2, line 20 - line 22 ---	1-16
X	WO,A,93 08251 (HENKEL) 29 April 1993 sehen das ganze Dokument ---	17-19
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- '&' document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

7 September 1994

Date of mailing of the international search report

15.09.94

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 631 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Lensen, H

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 94/01599

## C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DD,A,245 823 (VEB ZELLSTOFF UND PAPIER) 20 May 1987 -----	

1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

Int'l Application No  
**PCT/EP 94/01599**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A-2448892		NONE		
US-A-2472590		NONE		
US-A-3377339		NONE		
WO-A-9308251	29-04-93	DE-A-	4134914	29-04-93
		CA-A-	2122136	29-04-93
		EP-A-	0609273	10-08-94
DD-A-245823		NONE		

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/01599

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes  
 IPK 5 C08B31/18 C08B15/04 C11D3/22

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 5 C08B C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,2 448 892 (WILLIAM O. KENYON ET AL.) 7. September 1948 siehe Spalte 3, Zeile 28 - Zeile 40 ---	1-16
X	US,A,2 472 590 (WILLIAM O. KENYON ET AL.) 7. Juni 1949 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 7 siehe Spalte 2, Zeile 10 - Zeile 29 ---	1-16
X	US,A,3 377 339 (KEIITI SISIDO ET AL.) 9. April 1968 siehe Spalte 2, Zeile 20 - Zeile 22 ---	1-16
X	WO,A,93 08251 (HENKEL) 29. April 1993 siehe das ganze Dokument ---	17-19
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführte)
- 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

7. September 1994

15.09.94

Name und Postanschrift der internationale Recherchenbehörde  
 Europäischer Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lensen, H

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 94/01599

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DD,A,245 823 (VEB ZELLSTOFF UND PAPIER) 20. Mai 1987 -----	

1

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/01599

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US-A-2448892		KEINE		
US-A-2472590		KEINE		
US-A-3377339		KEINE		
WO-A-9308251	29-04-93	DE-A-	4134914	29-04-93
		CA-A-	2122136	29-04-93
		EP-A-	0609273	10-08-94
DD-A-245823		KEINE		

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---